

## 明 細 書

## 排ガス処理方法および排ガス処理装置

## 技術分野

[0001] この発明は、半導体装置、平板ディスプレイ、太陽電池、または磁性体薄板の製造において用いられる製造設備から排出される排ガス中の有害ガス成分を除去する排ガス処理方法及び排ガス処理装置に関する。

本願は、2004年1月29日に出願された特願2004-20975号に対し優先権を主張し、その内容をここに援用する。

## 背景技術

[0002] 前記製造設備から排出される排ガスには、Arと共に、 $CF_4$ 、 $C_2F_6$ 、 $SiF_4$ などの反応生成物が含まれている。このような排ガスに含まれる反応生成物は、地球温暖化係数が高く、そのまま排出できず無害化処理を行なって排出する必要がある。また、無害化処理を行う前段で前記排ガスが大気圧になることにより、高分子の反応生成物も生成され、例えば、 $SiF_4$ は水分子との会合でゲル状高分子固体となる。さらに、 $CF_4$ の前駆体は大気圧下でのガス分子同士の衝突によってポリマーを生成する。これら固体の反応生成物は、排気配管の目詰まりの原因となっていた。

排ガスを構成するArの代わりにKrや、Xeを使用する場合があるが、これらのガスは、希ガスであり、高価で、かつ排ガス中に多量に含まれていることから、これを回収し、再利用することが行われている。

このKr、Xeの回収を実施するには、排ガス中に含まれる有害ガス成分、例えば $CF_4$ 、 $SiF_4$ などのフッ化物ガスを予め除去しておく必要がある。

[0003] このようなKr、Xeなどの希ガス中に含まれる $CF_4$ などのフッ化物ガスを除去する先行技術として、特開平10-277354号公報に開示の発明がある。

この発明は、空気液化精留分離装置から抜き出されるKr、Xeなどの希ガス中に含まれる微量の $CF_4$ などの不純物ガスを除去するものであって、処理対象ガスを誘電体からなるチューブ内に流し、このチューブ内に大気圧でのプラズマを発生させて、処理対象ガスを活性化して、ラジカルなどの活性種とした後、この活性状態の処理対

象ガスをソーダ石灰などのアルカリ化合物からなる反応除去剤に接触させて、 $\text{CF}_4$ などの不純物ガスを反応除去するものである。

[0004] しかしながら、この発明にあつては、安定状態にある処理対象ガスを大気圧下、プラズマにより活性化させているために、フッ化物ガスなどの不純物ガスを励起状態とするためには高いエネルギーが必要であり、高出力のプラズマ装置が必要である。また、大気圧でプラズマを発生させるためには、やはり高出力のプラズマ装置が必要であるなどの問題がある。

また、この先行発明の処理方法を上述の半導体製造装置から排出される排ガスに適用した場合には、半導体製造装置から排出される排ガスが既に励起状態にあるが、これが大気圧になることから、分子間の衝突が多くなって安定な状態になり、この安定な状態のガスを再度プラズマで励起してやる必要がある。このため、励起のためのエネルギーがより多く必要となる。さらに、より安定な固体反応生成物を分解するためには、更なるプラズマエネルギーが必要となる。

特許文献1:特開平10-277354号公報

#### 発明の開示

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] よって、本発明は、半導体装置、平板ディスプレイ、太陽電池または磁性体薄板の製造において用いられる製造設備から排出される排ガス中の、酸化物が固体である元素の水素化物、ハロゲン化物、特にフッ化物などの有害ガス成分を除去する際、固体反応生成物を堆積させることなく、有害ガス成分を少ないエネルギー量で除去することの出来る排ガス処理方法、および排ガス処理装置を提供することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

[0006] かかる目的を達成するため、

本発明の第一の態様は、有機金属ガス、金属水素化物ガス、およびハロゲン化物ガスからなる群から選択される少なくとも一つの有害ガス成分を含む排ガスを処理する排ガス処理方法であつて、前記排ガスの少なくとも一部を励起状態とし、カルシウム化合物を含む反応除去剤と減圧下で反応させることを特徴とする。

上記排ガス処理方法において、前記排ガスは、酸素の存在下で前記反応除去剤と反応させてもよい。

- [0007] 前記排ガス処理方法において、前記排ガスは、粘性流として反応除去剤と反応させてもよい。

上記排ガス処理方法において、前記排ガスの少なくとも一部は、プラズマおよび／または紫外光により励起状態にすることができる。

上記排ガス処理方法において、前記排ガスには、キセノンおよび／またはクリプトンが含まれていることが好ましい。

- [0008] 上記排ガス処理方法において、前記反応除去剤が酸化カルシウムおよび／または水酸化カルシウムを含むことが好ましい。

上記排ガス処理方法において、前記有害ガス成分は、その酸化物が固体である元素の水素化物、またはハロゲン化物であってもよい。

- [0009] 本発明の第二の態様は、有機金属ガス、金属水素化物ガス、およびハロゲン化物ガスからなる群から選択される少なくとも一つの有害ガス成分を含む排ガスを処理する排ガス処理装置であって、前記排ガスを減圧とする第1の排気ポンプ、前記排ガスを減圧する第2の排気ポンプ、前記第1の排気ポンプと前記第2の排気ポンプとの間に配設され、排ガスを励起状態とする励起部、および、前記励起部から排出される排ガス中の有害ガス成分と反応して、前記有害ガス成分を除去する反応除去剤を含む反応除去部を有することを特徴とする。

- [0010] 前記排ガス処理装置において、前記励起部には、酸素を供給する酸素供給部が配設されていてもよい。

前記排ガス処理装置において、前記励起部の例として、プラズマ装置および／または紫外光照射装置からなるものを挙げることができる。

前記排ガス処理装置において、前記反応除去剤の例として、酸化カルシウムおよび／または水酸化カルシウムからなるものを挙げることができる。

### 発明の効果

- [0011] 前記製造設備からの排ガスは、減圧下で、この装置内に導入されることになるため、配管の目詰まりの原因となる固体状反応生成物を生成することがない。また、この

装置内に排ガスが導入される際に既に導入排ガスの少なくとも一部が励起状態になっており、この励起状態を維持したまま反応除去器に導くことで、反応が効率よく進むとともに、励起状態を維持するためのエネルギーが少なくて済む。

また、励起状態の排ガスに酸素を加えた場合には、この酸素により有害ガス成分が分解され、この分解生成物が反応除去剤と反応するため、多くの種類の有害ガス成分を反応除去することができる。

[0012] さらに、減圧下で排ガスを流す際に、排ガスを粘性流状態で流すようにしたため、圧力損失が少なくでき、励起状態にあるガス成分を比較的細い配管でプラズマ装置に輸送することが可能である。したがって、前記製造設備の第1の排気ポンプと当該プラズマ装置までの管路スペースを小さくできる。減圧下で粘性流状態で排ガスを流すことは、レイノルズ数が同じでも管内を流れる排ガスの流速を早くすることを意味する。そのため、励起状態にあるガス成分は比較的短時間でプラズマ装置に到達することが可能で、励起ガス分子が壁面への衝突することによって失活することを防止することができる。さらに、粘性流状態で排ガスを流しているため、励起ガス分子同士の衝突は頻繁に発生するが、励起ガス分子間では、エネルギーの移動が主に起こるのみで、排ガス成分の励起状態は維持されることになる。また、プラズマ装置で励起状態を維持する場合でも前記製造設備で生成した励起状態のガス成分によってプラズマが容易に発生し、プラズマ発生に要するエネルギーを節約できる。

また、排ガス中にXe、Krなどの活性化エネルギーが小さく、励起されやすいガス成分が含まれている場合には、これによっても容易にプラズマが発生する。また、反応除去剤として酸化カルシウムもしくは水酸化カルシウムまたは酸化カルシウムと水酸化カルシウムとの混合物を用いると、これ自体安価であり、反応除去後は、安定で無害な $\text{CaF}_2$ などに変化し、これをフッ化水素の原料として再利用できる。

#### 図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は本発明の処理装置の一例を示す概略構成図である。

[図2]図2は具体例での実験結果を示す図表である。

[図3]図3はXeを含有しない組成における排ガス処理後のガス中 $\text{CO}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_8$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{CF}_4$ のFT-IR測定チャートである。

## 符号の説明

- [0014] 1・・・半導体製造設備、  
3・・・ブースターポンプ、  
4・・・処理部、  
42・・・反応除去部、  
43・・・処理管、  
44・・・高周波コイル、  
45・・・交流電源、  
47・・・酸素供給管、  
48・・・反応器、  
49・・・反応除去剤、  
51・・・バックポンプ

## 発明を実施するための最良の形態

- [0015] 図1は、本発明の排ガスの処理装置の一例を示すものである。

図中符号1は、例えば反応性プラズマエッチング装置などの半導体装置の製造設備を示す。この半導体装置の製造設備1からは、排ガスが管2を経てブースターポンプ(第1のポンプ)3により吸引され、圧力200〜1トール、好ましくは、50〜5トールの減圧状態として、処理部4に導入されるようになっている。なお、ここでは第1のポンプにブースターポンプを例示しているが、これに限られることはない。

- [0016] 処理部4は、プラズマ処理部41と反応除去部42とから構成されている。

プラズマ処理部41は、アルミナなどからなる円筒状の処理管43と、この処理管43の外周に巻回された高周波コイル44と、この高周波コイル44に1MHz〜100MHzの高周波電流を供給する交流電源45と、処理管43の先端部にその一端が接続され、他端がブースターポンプ3の排気側に接続された導入管46とから構成されている。

そして、高周波コイル44に交流電源45から高周波電流を供給することで、処理管43内部の気体がプラズマ状態(励起状態)となるようになっている。プラズマの種類としては、例えば誘導結合型プラズマなどが挙げられるが、これに限定されることはない。

本発明の排ガス処理装置のプラズマ処理部41では、排ガス中の分子のうち、

0.02〜30ppmの分子が励起状態になるように構成されている。

励起状態となる分子の割合が上記範囲の下限を下回ると、排ガスの励起状態が維持できなくなり、有害ガス成分を効率よく反応除去することが困難になるおそれがあり、上記範囲の上限を上回ると、排ガスの励起エネルギーによってプラズマ処理部およびその下流側の温度が上昇するため、別途冷却機構を設置して前記プラズマ処理部およびその下流側配管部を冷却する必要がある。

また、上記導入管46には、酸素供給管47が弁を介して接続されており、この酸素供給管47は、図示しない酸素供給源に接続されて処理管43内に酸素を供給できるようにになっている。

また、ブースターポンプ3の排気側から導入管46を経て円筒状の処理管43に至る管路の内表面に、不動態化処理を施して励起状態にあるガス分子に対する耐食性を持たせることが望ましく、フッ化不動態化処理、もしくはアルミニウム酸化不動態化処理を施すことが好ましい。さらに、この管路内表面でのガス分子の滞在時間を短くするため、管路を加熱すれば、ガス分子を励起状態を維持したままプラズマ処理部41に効率的に導くことができる。この加熱温度は150℃以下が望ましい。加熱温度が150℃を超えると、管路から導入される熱エネルギーによってガス分子が解離して堆積するというおそれがあるからである。

[0017] 反応除去器42は、ステンレス鋼、石英、もしくはアルミナなどからなる円筒状の反応器48を有し、その内部には酸化カルシウムもしくは水酸化カルシウム及び酸化カルシウムと水酸化カルシウムとの混合物からなる反応除去剤49が充填されている。

この反応除去剤49としての酸化カルシウムもしくは水酸化カルシウム及び酸化カルシウムと水酸化カルシウムとの混合剤は、顆粒状、粒状の形態のもので、粒径が0.5〜10mmの範囲のものが好ましい。粒径が0.5mm未満であると、充填率が70体積%以上となるため、排ガスのスムーズな流れが妨げられ、その結果、圧力損失が増大するというおそれがあり、粒径が10mmを超えると、排ガスのスムーズな流れは妨げられないものの、排ガスが反応除去剤内部に微細孔を拡散して到達するまでの時間が長くなるため、反応効率が低下するというおそれがあるからである。

また、この酸化カルシウムは、粒状もしくは打錠により形成した炭酸カルシウムを酸化

雰囲気中で焼成し、二酸化炭素を除去して、その内部に微細な空孔が形成されたもの、または、粒状、顆粒状、打錠により形成した水酸化カルシウムを脱水してその内部に微細な空孔が形成されたものを使用することが好ましい。また、水酸化カルシウムは打錠により形成したもの、もしくは増粘剤を核として成形したものを使用することが望ましい。この時、酸化カルシウム、水酸化カルシウムの比表面積は $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上が望ましい。この比表面積はBET比表面積である。比表面積が $1\text{m}^2/\text{g}$ 未満であると、F化合物との反応は主に表面近傍で起こるため、反応効率が1%未満に低下してしまうというおそれがある。

なお、これら反応剤の空間率は10～50%であることが好ましく、水酸化カルシウムの存在比が20～70%であることが好ましい。空間率が上記範囲の下限を下回ると、比表面積が著しく低下してしまうと共に、有害ガス分子の粒子空間部への拡散による侵入が阻害され、その結果、剤の反応効率が低下するというおそれがあり、上記範囲の上限を上回ると、剤を構成する2次粒子同士の結合が弱くなり、その結果、粉化しやすくなるというおそれがある。

また、水酸化カルシウムの存在比が上記範囲の下限を下回ると、Ca剤(CaOとCa(OH)<sub>2</sub>の混合物)の平均モル体積は生成したCaFのモル体積とほぼ同じになって、表面での反応により応力が発生しないためマイクロクラックが発生しにくくなり、その結果、反応効率が低下するおそれがある。また、Ca(OH)<sub>2</sub>が20%未満の酸化カルシウム剤は消防法における「危険物」となる。一方、上記範囲の上限を上回ると、Ca剤は粉化しやすくなって、その結果、反応効率が著しく落ちるだけでなく、F化合物との反応によって、水分が大量に発生してしまい、そのため後段に水分除去筒が必要になるというおそれがある。

この酸化カルシウムは、空気中の水分により、その表面の一部が水酸化カルシウムに変化しており、この水酸化カルシウムが実際の反応に寄与することになる。酸化カルシウムの表面に水酸化カルシウムを生成する方法として、一定時間、大気中に放置する方法や、水分濃度を制御した雰囲気中に放置する方法があるが、その表面に水酸化カルシウムが形成されれば良く、その方法にこだわるものではない。

また、この反応剤は反応容器48内に充填されるが、反応容器48は排ガス処理量

に対して、SV値が $1000\sim 5000\text{Hr}^{-1}$ 、かつLV値が $2\text{m}/\text{分}$ 以上となるように設定されており、排ガスの流通が阻害されないようになっている。

SV値が上記範囲の下限を下回ると、反応容器容積が大きくなり、その結果、装置価格増大の一因となるだけでなく、輸送に多くの手間がかかるというおそれがあり、上記範囲の上限を上回ると、排ガスの実効通過速度が早くなり、その結果、剤の破過帯長さが長くなって、剤の利用効率が低下すると共に圧力損失が大きくなるというおそれがある。

また、LV値が $2\text{m}/\text{分}$ 未満であると、圧力損失を小さくして、かつ破過帯長さを短くして、剤の利用効率を上げることができるが、容器の口径を大きくする必要があり、装置の設置面積の増大、並びに装置価格の増加の一因となるというおそれがある。

さらに、反応器48の底部には反応剤の漏出を防止するフィルターが取り付けられている。

[0018] また、反応器48は、プラズマ処理部41の処理管43に対してフランジなどにより着脱自在に取り付けられており、内部の反応除去剤49を必要に応じて交換できるようになっている。

さらに、反応器48の底部には、排出管50の一端が接続され、他端はバックポンプ51の吸気側に接続されており、このバックポンプ51により処理部4内が減圧状態となるようになっている。

バックポンプ51の排気側には、管6が接続され、有害ガス成分が除去された排ガスはダクトなどを介して大気に放出されるようになっている。

また、排ガス中に希ガスが含有されている場合は、排ガスが図示しない希ガス回収精製装置に送られるようになっている。この希ガス回収精製装置には、例えば、圧力変動吸着法(PSA法)などを利用した精製装置が用いられる。

[0019] 次に、この処理装置を用いて、前記製造設備から排出される排ガス中に含まれる有害ガス成分を除去する方法について説明する。

半導体装置の製造設備1には、例えば $\text{Ar}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{C}_4\text{F}_8$ 、 $\text{C}_5\text{F}_8$ などのガスがプロセスガスとして導入され、半導体装置の製造設備1からは、例えば、 $\text{Ar}$ 、 $\text{CF}$ イオン、 $\text{CF}_2$ イオン、 $\text{CF}_3$ イオン、 $\text{COF}_2$ 、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 他高次炭素フッ化物ガス、 $\text{SiF}_4$ などを



含むガスが排ガスとして、管2を経て、ブースターポンプ3に送られる。この排ガス中のCF<sub>4</sub>イオン、CF<sub>2</sub>イオン、CF<sub>3</sub>イオン、COF<sub>2</sub>、CF<sub>4</sub>、HF、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>他高次炭素フッ化物ガス、SiF<sub>4</sub>などフッ化物イオン、ラジカルおよびガスが除去すべき有害成分である。

しかし、半導体装置の製造設備1によっては、これ以外の有害成分、例えば、GeH<sub>4</sub>、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、AsH<sub>3</sub>、PH<sub>3</sub>、SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>やその分解物などが含まれることがあり、このような場合には、これらガスも除去すべき有害ガス成分となる。このような排ガス中に含まれる有害成分の総量は、半導体装置の製造設備1の種類にもよるが、体積比で0.1〜25%程度である。

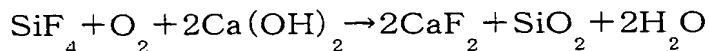
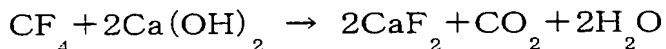
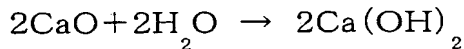
[0020] また、この排ガス中の各ガス成分は、半導体装置の製造設備1内においては、プラズマ、加熱などが施されて、励起状態になっており、ラジカルなどの活性種として存在している。

ブースターポンプ3からの排ガスは、導入管46を経て減圧状態で、プラズマ処理部41の処理管43に導入される。処理管43内では、交流電源45から高周波電流が高周波コイル44に供給されてプラズマが発生しており、このプラズマにより処理管43内に導入された排ガス中の各ガス成分は、励起状態が引き続き維持される。

また、処理管43内を流れる排ガスは、処理部4全体が圧力200〜1トールの減圧状態とされているので、プラズマが発生しやすい状態となっており、少ない印加電力でプラズマを発生させることができる。

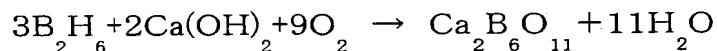
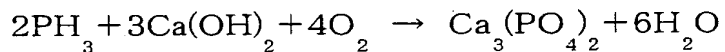
[0021] この励起状態が維持された状態の排ガスは、バックポンプ51の排気により、反応除去器42に送られ、ここで酸化カルシウムからなる反応除去剤49と反応して、排ガス中の有害成分が除去される。この時の化学反応は、例えば以下ようになるが、上述のように実際の反応に寄与するのは、粒状酸化カルシウムの表面の水酸化カルシウム、打錠もしくは成形水酸化カルシウム、もしくは酸化カルシウムと水酸化カルシウムの混合剤内の水酸化カルシウムであるから、反応は水酸化カルシウムとの反応になる。なお、粒状酸化カルシウムの表面に形成される水酸化カルシウムに必要な水分は、式のごとく、フッ化カルシウムの形成の際に再放出され、再度酸化カルシウムの水酸化反応に使用されることになる。したがって、酸化カルシウム中の水酸化カルシウムの存在比が70重量%を越えると、フッ化カルシウムの形成の際に放出された水

分が後段に排出されることになるため、例えば、希ガス回収精製装置が後段に設置されている場合には、水分の除去装置を反応器と前記希ガス回収精製装置の間に設置する必要がある。



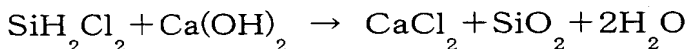
すなわち、有害ガス成分の主な成分であるフッ化物は、フッ化カルシウム(蛍石)として固定されることになる。

一方、有害成分が酸化物の場合に固体となる元素の水素化物、例えば、 $\text{PH}_3$ や $\text{B}_2\text{H}_6$ の場合は、以下の化学反応により除去されることになる。



すなわち、 $\text{PH}_3$ の場合は、リン酸カルシウムとなり、リン酸カルシウムはリン鉱石の主成分である。 $\text{B}_2\text{H}_6$ の場合も同様に鉱石の一成分である。以上のように、いずれの場合も鉱石の一樣態として固定されることになる。

また、塩化物の一種である $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ の場合は、以下の化学反応により除去されることになる。



有害ガス成分が除去された排ガスは、バックポンプ51を経て、管6からダクトなどを介して大気に放出されるようになっている。また、排ガス中に希ガスが含有されている場合は、バックポンプ51を経て、管6から希ガス回収精製装置に送られ、ここで、Kr、Xeなどの希ガスが回収され、再利用されることになる。

- [0022] 反応除去器42内の反応除去剤49は、除去反応の進行につれて除去反応能力が低下してゆく。このため、反応除去剤49の除去反応能力がほとんど失われた場合には、新しい反応除去剤49が充填された反応除去器42と取り替えることになる。また、処理部4を2基以上並列に設置し、1つの処理部4の反応除去剤49の除去反応能力が低下した場合には、別の処理部4に切り替えるようにすれば、連続運転が可能である。

[0023] また、別の処理方法がある。この方法は、処理部4のプラズマ処理部41に、酸素供給管47から導入管46を介して酸素をその処理管43内に送り込み、処理管43内で、プラズマ雰囲気下、有害ガス成分をプラズマ状態に保ったまま、酸素で酸化分解するものである。

この処理方法では、排ガス中に、有害ガス成分として励起状態で酸化カルシウムと反応しづらいガス成分が含まれている場合に、このガス成分を酸素で酸化分解し、酸化カルシウムと反応しやすい化学種に変換させることで、この種の有害ガス成分を反応除去できる。

ここで導入される酸素の量は、排ガス中に含まれる有害ガス成分の総量に対して過剰となるように決められるが、あまり多量に導入すると排ガスの励起状態が消滅する危険性があり、これらを勘案して決められる。

具体的な酸素の供給量としては、例えば、有害ガス成分を構成する全炭素量や全フッ素量に対して、その等量から3倍量を目安にし、より好ましくは、等量から2倍である。

酸素の供給量が上記範囲の下限を下回ると、有害成分中に炭素が含まれる場合プラズマ処理部内壁に炭素が堆積して、プラズマ状態が経時変化を起こして、安定な排ガスの励起状態が得られなくなるというおそれがあり、上記範囲の上限を上回ると、プラズマの励起状態が消滅すると共に、金属酸化物として、プラズマ処理部内壁およびその下流に堆積してしまうというおそれがある。

[0024] このような有害ガス成分としては、例えば $\text{PH}_3$ 、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{B}_2\text{H}_6$ 、 $\text{GeH}_4$ 、 $\text{SF}_6$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$ などがある。

また、これら以外の $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_8$ 、 $\text{SiF}_4$ などが含まれる排ガスであっても、酸素を導入して、減圧下でのプラズマ中で酸化分解したのち、酸化カルシウムと接触させてもよい。

[0025] このような処理方法にあつては、半導体装置の製造設備1から励起状態の排ガスをプラズマ処理部41においてプラズマにより励起状態を維持したまま、反応除去部42で酸化カルシウムからなる反応除去剤49と反応させるようにしているため、有害ガス成分と酸化カルシウムとの反応が効率よく進行し、除去が良好に行えたとともに、安

定状態となった固体状物質、もしくはガスを再度励起状態とする必要がないため、プラズマ発生に要するエネルギーが少なくて済む。例えば、1L/分の排ガスを処理する場合、本発明によるプラズマ発生に要するエネルギーは約1.5kWであるが、特開平10-277354号で開示の発明を用いて、1L/分の排ガスを一旦大気圧で排気した後再び減圧下でプラズマを発生して分解する時に要するエネルギーは5.5kWであった。すなわち、本発明を用いることによって、プラズマ発生に要するエネルギーを従来法の約30%とすることができる。

また、処理管43内で減圧下で、かつ励起状態にあるガスにプラズマを発生させているので、プラズマが容易に発生し、これによってもプラズマ発生に要するエネルギーを少なくでき、処理管43を冷却するための冷却手段も不要となる。

[0026] さらに、減圧下で排ガスを流す際に、排ガスを粘性流状態で流すようにしたため、圧力損失を小さくした状態で、排ガスの流速を上げることができる。すなわち、半導体装置の製造装置1で精製したイオン、ラジカルおよび未分解ガスを比較的細い配管で速やかに反応除去器42まで輸送することが可能である。さらに、流速を早めたガスの高速輸送によって、イオン、ラジカルなどの励起ガス分子が配管壁面へ衝突する可能性を低減するため、励起ガス分子の失活を防止することができると共に、配管内面での固体状反応生成物の堆積を防止することが可能である。また、反応剤による圧力損失も小さくできる。

例えば、排ガス圧力を30トール、処理管43での空塔速度を2cm/秒とした時の圧力損失は1トール程度であった。さらに、減圧下でガスの励起状態を維持しながら、排ガスを流すようにしているため、空間での固体状反応生成物の生成も抑制できる。以上のように、励起状態にあるガス成分を比較的細い配管でプラズマ装置に輸送することが可能であり、前記製造設備の第1の廃棄ポンプと当該プラズマ装置までの管路スペースを小さくできると共に処理管43の内径を小さくでき、プラズマ処理部41を小型化することができる。

また、排ガス中にXe、Krなどの活性化エネルギーが低く、励起されやすいガスが含まれている場合には、これによっても少ないエネルギーでプラズマを発生することができる。また、励起されやすいKrやXeが含まれた状態で、同じエネルギーを印加

した場合は、印加エネルギーをプラズマ生成以外に、解離性ガスの分解に用いることが可能であり、例えば、高次炭素フッ化物の分解を促進させることもできる。

また、反応後の反応除去剤49は、 $\text{CaF}_2$ などの化学的に安定で無害な化合物となるので、使用済み反応剤の交換においても取扱いが容易である。さらに、使用済み反応剤を再度無害化する必要はなく、これを新たな化学品原料として再利用することもできる。

[0027] さらに、酸素をプラズマ処理部41に導入して、有害ガス成分をプラズマの存在下、励起状態で酸化分解する処理方法では、酸化カルシウムと直接反応しづらい有害ガス成分であっても、これが酸化分解され、かつ励起状態で酸化カルシウムと反応することになるため、除去反応が十分に進行し、このような種類の有害ガス成分を含む排ガスをも処理できる。

[0028] なお、本発明では、処理部4のプラズマ処理部41に変えて、処理管43の外側に加熱ヒータを配置し、この加熱ヒータで処理管43内部の排ガスを高温に加熱し、加熱によって排ガスの励起状態を維持するようにしてもよいし、例えば、ICPプラズマ、マイクロ波プラズマ等、その電子温度が数10〜数eV程度のプラズマ源や、真空紫外光の照射によって排ガスの励起状態を維持するようにしても良い。

[0029] 以下、具体例を示す。

(例1)

図1に示した処理装置を用いて半導体装置の製造設備1からの排ガスを処理した。プラズマ処理部41の処理管43として、内径40mmのアルミナ製の円筒管を用い、これに高周波コイル44を巻回し、これに交流電源45から周波数4MHz、最大出力1.2kWの高周波電流を印加し、処理管43内に誘導結合型プラズマを発生させるようにした。

また、反応除去部42の反応器48として、内径40mm、長さ150mmの石英製の有底円筒体を用い、これの内部に粒径約1mmの粒状酸化カルシウムを300g、空隙率50体積%となるように充填した。

[0030] ブースターポンプ3およびバックポンプ51を動作させ、半導体装置の製造設備1から励起状態の排ガスを導入管46を介して処理管43に導入した。この時の排ガスは、

Ar:90%、 $\text{COF}_2$ :2%、 $\text{SiF}_4$ :3%、HF:0.5%、 $\text{C}_4\text{F}_4$ :0.1%、 $\text{CF}_4$ :2%、 $\text{C}_2\text{F}_6$ :2.4%の組成であった。処理部41内の圧力を30トルとし、排ガスの流量を100SCCMとし、処理管43内にプラズマを発生させた。

図2の実験1はその結果を示す。ここで、酸素30SCCMを酸素供給管より連続供給している。実験1のデータ(図2のチャート)に示す通り、排出管50から排出された排ガス中の $\text{COF}_2$ 、 $\text{SiF}_4$ 、HF、 $\text{C}_4\text{F}_4$ 、 $\text{CF}_4$ および $\text{C}_2\text{F}_6$ の量をFT-IRにて定量したところ、いずれのガス成分もFT-IRの検出下限(2ppm)であり、反応生成物として $\text{CO}_2$ が9%程度検出された。

同様に、実験2では、酸素供給量を10SCCMとして、その他の条件は前記実験1と同じにしてFT-IRにて定量した。実験2のデータに示す通り、排出管50から排出された排ガス中の $\text{COF}_2$ 、 $\text{SiF}_4$ 、HF、 $\text{C}_4\text{F}_4$ 、 $\text{CF}_4$ および $\text{C}_2\text{F}_6$ の量をFT-IRにて定量したところ、いずれのガス成分もFT-IRの検出下限(2ppm)であり、反応生成物として $\text{CO}_2$ が9%程度検出された。

比較として、酸素供給量を0SCCMとして、その他の条件は前記実験1と同じにして行った例を比較1に示す。反応生成物である $\text{CO}_2$ の他に、 $\text{COF}_2$ 、 $\text{SiF}_4$ が検出された。この結果から、処理管43へ酸素を供給した場合、 $\text{COF}_2$ および $\text{SiF}_4$ に対する除去能力が向上することが判明した。

また、比較2として、酸化カルシウムの代わりに炭酸カルシウムを使用し、その他の条件は実験1と同じにしてFT-IRにて定量した。比較2のデータに示す通り、排出管50から排出された排ガス中の $\text{COF}_2$ 、 $\text{SiF}_4$ 、HF、 $\text{C}_4\text{F}_4$ 、 $\text{CF}_4$ および $\text{C}_2\text{F}_6$ の量をFT-IRにて定量したところ、3ppm程度の $\text{COF}_2$ と1%程度の $\text{SiF}_4$ が検出され、反応生成物として $\text{CO}_2$ が9%程度検出された。

この結果から、反応除去剤として炭酸カルシウムを使用した場合に比べ、酸化カルシウムを使用した場合には、 $\text{SiF}_4$ に対する除去能力が向上することが判明した。

[0031] (例2)

例1と同様の処理装置を用い、排ガスとしてAr:20%、Xe:78%、 $\text{GeH}_4$ :0.1%、 $\text{B}_2\text{H}_6$ :0.1%、 $\text{SiH}_4$  1.8%の組成のガスを、圧力50トル、流量200SCCMで、処理管43内に励起状態で導入した。これと同時に、酸素供給管47から常圧の酸素を、

流量10SCCMで処理管43に導入し、処理管43内でプラズマを発生させて、排ガス中の有害ガス成分を酸化分解するようにした。こののち、例1と同様の反応除去部42で酸化カルシウムと接触させて除去を行った。

[0032] 排出管50から排出された排ガス中の $\text{GeH}_4$ 、 $\text{B}_2\text{H}_6$  および $\text{SiH}_4$ の量を定量したところ、 $\text{GeH}_4$ :3ppm(検出下限)以下、 $\text{B}_2\text{H}_6$ :2ppm(検出下限)以下および $\text{SiH}_4$ :3ppm(検出下限)以下であった。

(例3)

図1に示した処理装置を用いて半導体装置の製造設備1からの排ガスを処理した。プラズマ処理部41の処理管43として、内径40mmのアルミナ製の円筒管を用い、これに高周波コイル44を巻きまわし、これに交流電源45から周波数2MHz、最大出力1.5kWの高周波電流を印加し、処理管43内に誘導結合型プラズマを発生させるようにした。また、反応除去部42の反応器48として、内径40mm、長さ150mmのステンレス製の有底円筒体を用い、この内部に粒径3mmの粒状酸化カルシウムを20kg、空隙率50体積%となるように充填した。

[0033] ブースターポンプ3およびバックポンプ51を動作させ、半導体装置の製造設備1から励起状態の排ガスを導入管46を介して処理管43に導入した。この時の排ガスは、有害成分として、 $\text{COF}_2$ ;2%、 $\text{SiF}_4$ ;0.7%、 $\text{HF}$ ;0.1%、 $\text{CF}_4$ ;0.2%、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 他、高次炭素フッ化物;1%を含み、それ以外プラズマガスとして、ArとXeを含んでいる。なお、この時、ArとXeの比率は3:1の組成であった。処理部内の圧力を30トールとし、排ガスの流量を100SCCMとし、処理管43にプラズマを発生させた。

[0034] 図3に例3の結果及びその比較例としてXeを含有しない組成における排ガス処理後のガス中 $\text{CO}$ 、 $\text{C}_3\text{F}_8$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{CF}_4$ をFT-IR測定した結果を示す。

Xe含有排ガスを処理したものでは、 $\text{CO}$ および $\text{CF}_4$ の吸収ピークが観察された。一方、Xeを含まない比較例のスペクトルでは、 $\text{CF}_4$ のピーク高さがXeを含んだ場合に比較して高くなっていると共に、 $\text{C}_3\text{F}_8$ や $\text{C}_2\text{F}_6$ の吸収スペクトルの存在が認められた。

[0035] すなわち、比較例では、高次炭素フッ化物の分解が完全でないことがこの図より示されており、XeやKr等が排ガス中に存在すると、より効果的に除害処理ができていることがわかる。

### 産業上の利用可能性

[0036] 本発明は、半導体製造装置から排出される各種排ガス中の有害ガス成分を除去する用途に使用できる。

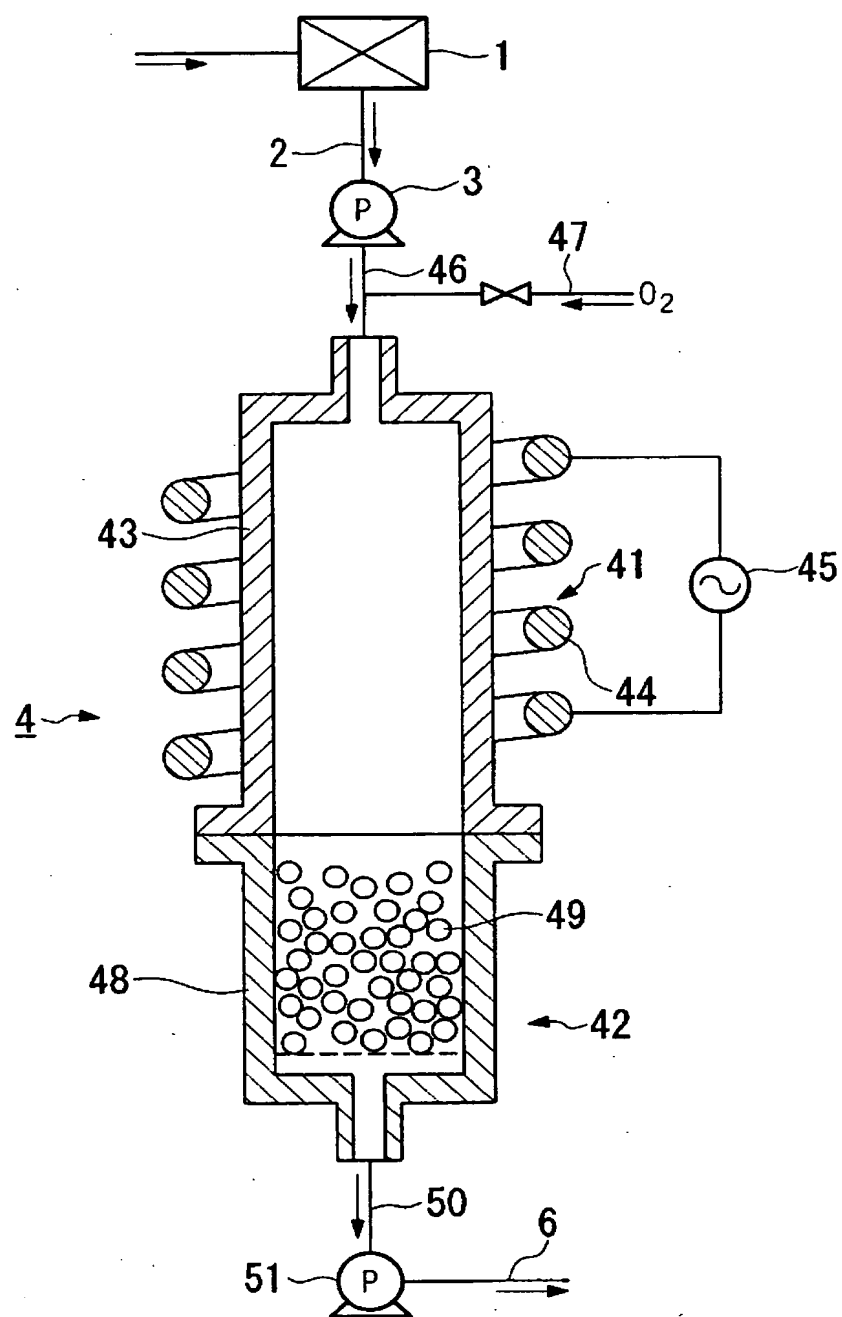


## 請求の範囲

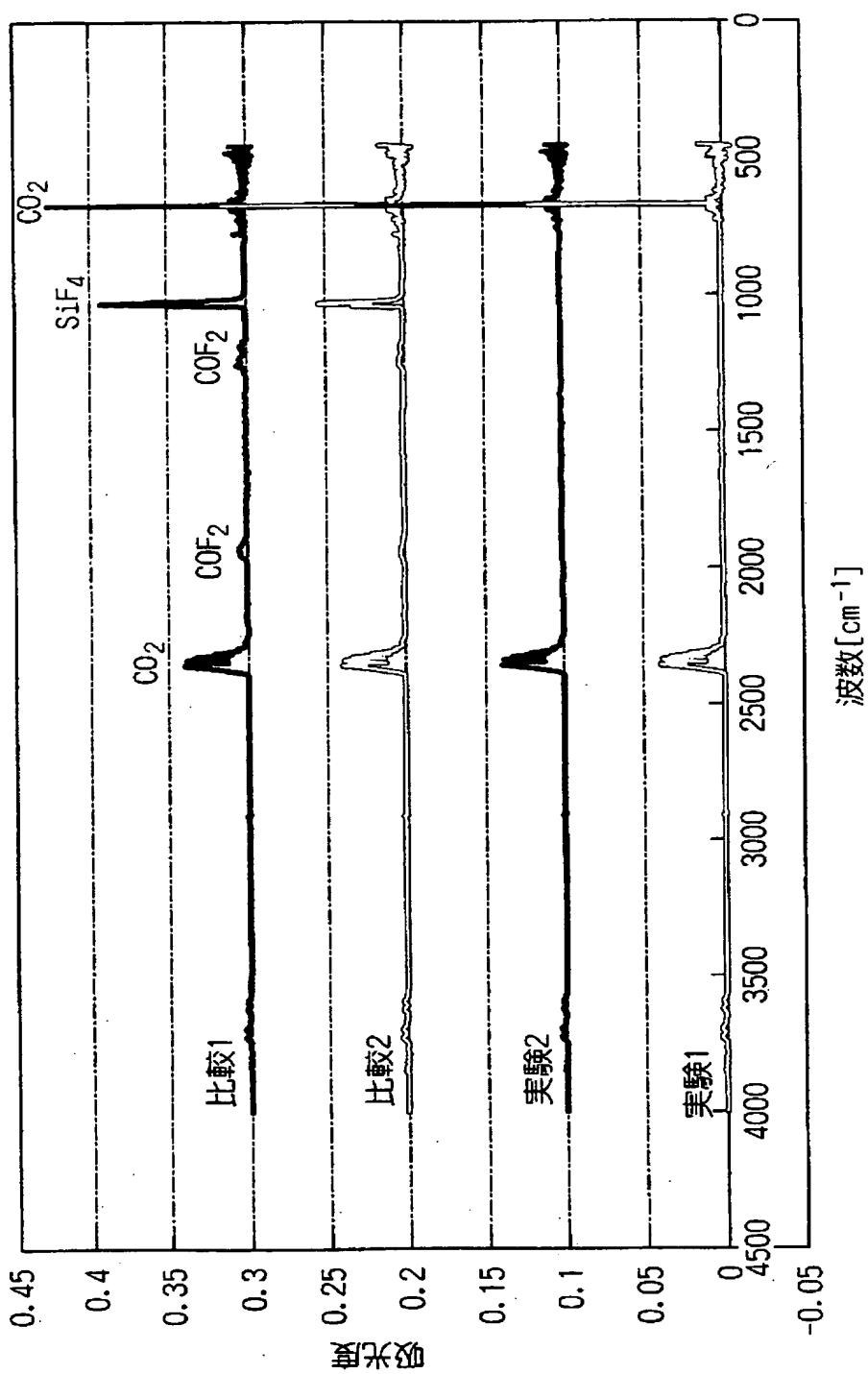
- [1] 有機金属ガス、金属水素化物ガス、およびハロゲン化物ガスからなる群から選択される少なくとも一つの有害ガス成分を含む排ガスを処理する排ガス処理方法であって、前記排ガスの少なくとも一部を励起状態とし、カルシウム化合物を含む反応除去剤と減圧下で反応させることを特徴とする排ガス処理方法。
- [2] 請求項1に記載の排ガス処理方法であって、前記排ガスは、酸素の存在下で前記反応除去剤と反応させられる排ガス処理方法。
- [3] 請求項1に記載の排ガス処理方法であって、前記排ガスは、粘性流として反応除去剤と反応させられる排ガス処理方法。
- [4] 請求項1に記載の排ガス処理方法であって、前記排ガスの少なくとも一部は、プラズマ、および／または紫外光により励起状態とされる排ガス処理方法。
- [5] 請求項1に記載の排ガス処理方法であって、前記排ガスには、キセノンおよび／またはクリプトンが含まれている排ガス処理方法。
- [6] 請求項1に記載の排ガス処理方法であって、前記反応除去剤が酸化カルシウムおよび／または水酸化カルシウムを含む排ガス処理方法。
- [7] 請求項1に記載の排ガス処理方法であって、前記有害ガス成分は、その酸化物が固体である元素の水素化物、またはハロゲン化物である排ガス処理方法。
- [8] 有機金属ガス、金属水素化物ガス、およびハロゲン化物ガスからなる群から選択される少なくとも一つの有害ガス成分を含む排ガスを処理する排ガス処理装置であって、前記排ガスを減圧する第1の排気ポンプ、前記排ガスを減圧する第2の排気ポンプ、前記第1の排気ポンプと前記第2の排気ポンプとの間に配設され、排ガスを励起状態とする励起部、および、前記励起部から排出される排ガス中の有害ガス成分と反応して、前記有害ガス成分を除去する反応除去剤を含む反応除去部を有することを特徴とする排ガス処理装置。
- [9] 請求項8に記載の排ガス処理装置であって、前記励起部には、酸素を供給する酸素供給部が配設されている排ガス処理装置。
- [10] 請求項8に記載の排ガス処理装置であって、前記励起部がプラズマ装置および／または紫外光照射装置からなる排ガス処理装置。

- [11] 請求項8に記載の排ガス処理装置であって、前記反応除去剤が酸化カルシウムおよび／または水酸化カルシウムである排ガス処理装置。

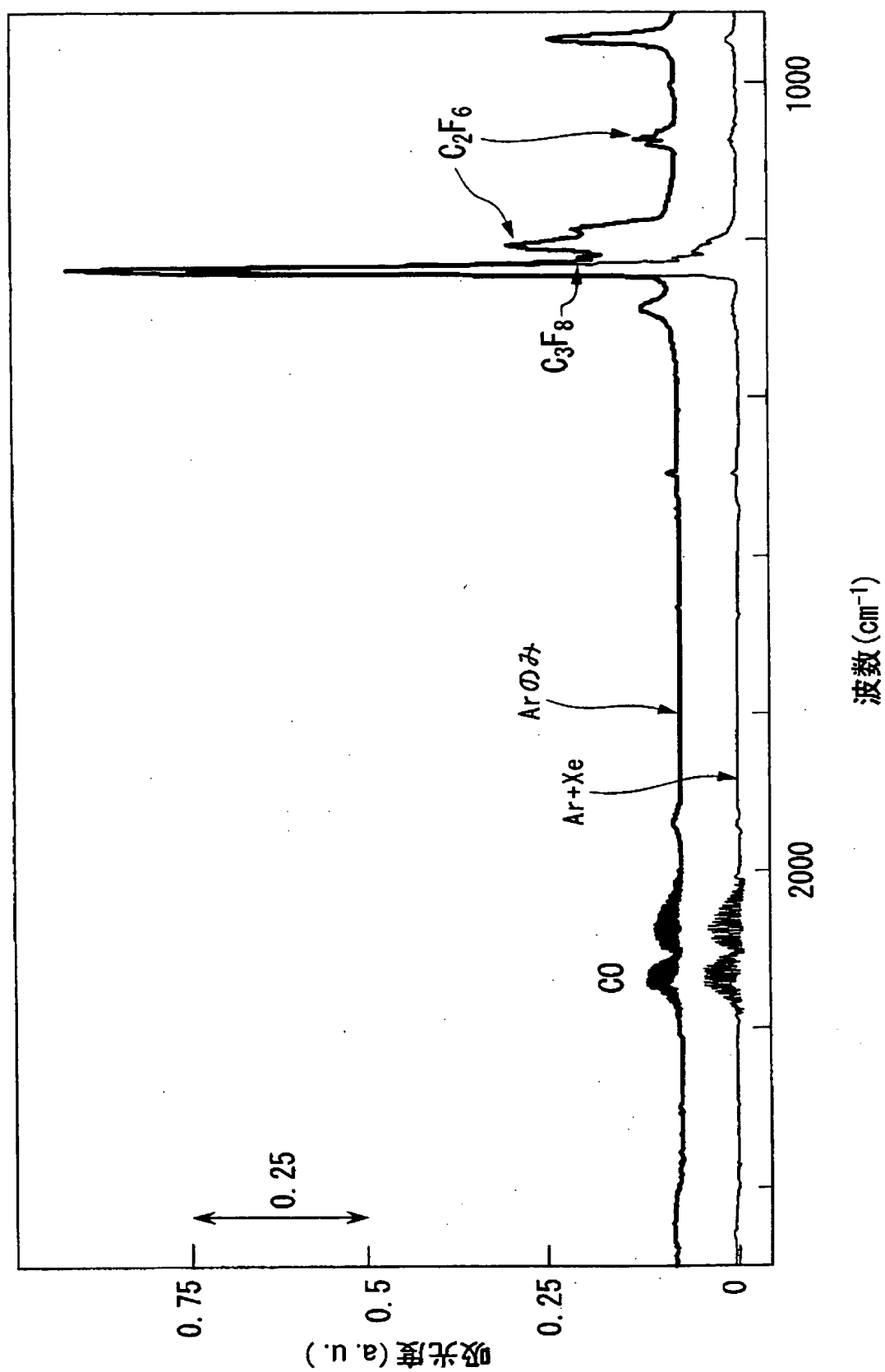
[図1]



[図2]



[図3]



PFC前処理排ガス測定結果